

論文

UDC 669.187.26 : 621.365 : 669.046.587.4 : 669.046.552.3

直流エレクトロスラグ再溶解時の酸素の挙動について*

小 島 康**・加 藤 誠***

豊 田 剛 治****・井 上 道 雄**

The Behavior of Oxygen during Direct Current Electroslag Remelting

Yasushi KOJIMA, Makoto KATO

Takeharu TOYODA, and Michio INOUE

Synopsis:

By the use of a small scale unit for the DC-electroslag remelting, pure iron and carbon steels, S55C and SK3, were investigated with slags CaF_2 , CaF_2 -20% Al_2O_3 and CaF_2 -20% CaO .

The results obtained are as follows:

- 1) Oxygen concentrations of ingots remelted in CaF_2 slag were measured, when iron electrode was connected positive, DCRP, and negative pole, DCSP. Based on the difference of oxygen concentrations, about 50% of oxygen, which was transferred from the slag into the molten metal at the tip of the electrode, was eliminated through the slag/metal boundaries of molten pool and falling drop at DCRP.
- 2) Ratios of O^{2-} and AlO_3^{3-} ions as oxygen carriers from slag to metal could be estimated for both the polarities by the comparison of oxygen concentrations in ingots remelted in the CaF_2 and CaF_2 - Al_2O_3 slags. The elimination of Al_2O_3 in the molten metal at the tip of the electrode through the slag/iron boundaries of falling drop and metal pool was estimated to be about 50%.
- 3) The elimination of elements must be discussed on the basis of the difference between cleanliness (a mass transfer from metal phase into slag phase) and contamination (a transfer of reverse direction). The former is not affected by the scale of remelting, but by slag composition and boundary conditions. The later, however, is related closely with the scale of units, i. e., the current density.

1. 緒 言

エレクトロスラグ再溶解 (ESR) ではよく知られているように再溶解すべき鋼を消耗電極として CaF_2 系スラグに浸漬し通電しスラグのジュール発熱によつて再溶解する。

ESR で一般に使用しているスラグの組成範囲では電流はイオンによつて運ばれる。これらのスラグ中には O^{2-} や AlO_3^{3-} イオンが F^- イオンと共に存在している。 O^{2-} や AlO_3^{3-} イオンが Anode で放電した後溶鉄/スラグ界面には O_2 , FeO , Al_2O_3 がまた溶鋼中に脱酸剤があればその酸化物が生成されるので一部はスラグに吸収されるが残りは溶鉄中へ移動する。もし溶鉄中へ

多量に酸化物が移動しインゴットに固定されるならば消耗電極中に含まれていた酸化物系介在物がスラグと接触して除去されたとしても、結果的には再溶解によつて酸素は増加したことになる。

すなわち

$$\text{除去量} = \{(\text{電極棒中の濃度}) - (\text{インゴット中濃度})\} \\ \times (\text{インゴット重量}) / 100$$

$$= (\text{溶鋼からスラグへの移動量}) - (\text{スラグから溶鋼への移動量})$$

前者はいわゆる Refining であり後者はスラグによる Contamination である。Refining は化学工学的研究からも明らかなように溶鋼表面の表面更新率で考察すべきものである。これに反しスラグからの Contamination

* 昭和 47 年 4 月, 昭和 48 年 10 月, 本会講演大会にて発表

昭和 49 年 7 月 9 日受付 (Received July 9, 1974)

** 名古屋大学工学部 工博 (College of Engineering, Nagoya University, Furōcho, Chigusa-ku, Nagoya 464)

*** 名古屋工業試験所 (The Government Industrial Research Institute, Nagoya)

**** 日本鋼管(株)鶴見製鉄所 (Nippon Kokan K.K.)

は当然反応界面の電流密度に比例すべきものである。したがって小型実験炉で得た実験結果を実用炉へ応用する場合にこの汚染量と操業規模の関係を明らかにすることが非常に重要である。これまでの研究では水素に関する論文^{1)~3)}を除いて、不純物質の電極棒中濃度とインゴット中濃度のみに注目し除去率を議論されてきたために報告された結果の相互の比較は不明確であつた。

ここでは直流小型 ESR 炉で CaF_2 , CaF_2 -20% Al_2O_3 , CaF_2 -20% CaO スラグを用い、純鉄、および S 55 C, SK 3 の 2 種類の炭素鋼を再溶解した場合の酸素の挙動に着目しスラグによる汚染量を明らかにし、スケールアップした場合の結果について考察した。

2. 実験装置および方法

再溶解に使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。上部直径 25 mm 下部直径 20 mm 長さ 200 mm の水冷式 2 重円筒銅鑄型と水冷式定盤、消耗電極とその昇降装置および直流電源（シリコン整流器 30 V, 1000 Amp.）から構成されている。

水冷鑄型底部の定盤上に直径約 20 mm 厚さ 4 mm (10 g) の純鉄点弧板を置きスタート時のアークが定盤を侵食することを防止し、鑄塊と一体化した。

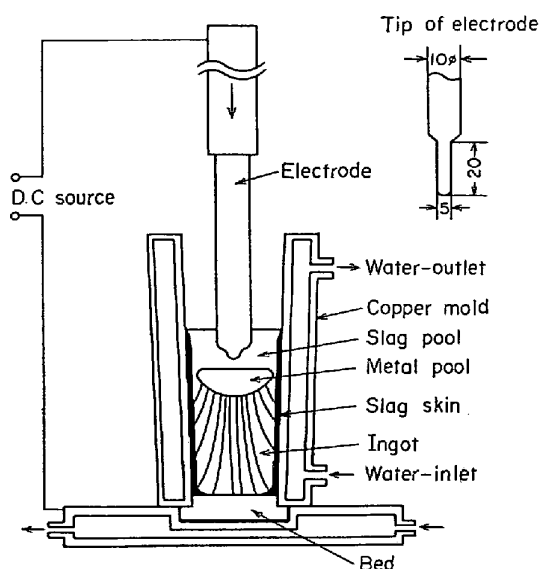


Fig. 1. Schematic diagram of electroslag remelting unit.

電極昇降装置には可変モーターを取り付けることによりその送り速度を自由に調節でき安定な溶解速度を予備実験によつて求めた。

電極棒は原則として直径 10 mm 長さ約 500 mm のものを用いた。再溶解には純鉄、炭素鋼, S 55 C および SK 3 を用いた。その主要成分を Table 1 に示す。

再溶解にしたスラグは 3 種類で CaF_2 , CaF_2 -20% Al_2O_3 , および CaF_2 -20% CaO である。このスラグは市販の化学用試薬をそれぞれ所定の割合によく混合しアルゴン雰囲気下グラファイト坩堝中高周波炉で溶製し空冷した。冷却後 65 メッシュ以下に破碎してデシケータ内に保存した。これより 40 g を特別な場合以外は溶解毎に取り出し使用した。

電極棒の先端を所定の形状 (Fig. 1 参照) に加工した後表面をバンドグラインダーで研磨し昇降装置にねじで取付け固定した後先端にアイアンウールを巻きつけた。電極棒先端形状とアイアンウールの巻きつけはスタート時の熱発生源であるアークを安定化するために工夫したものである。

電極棒の先端を点弧板に接触させてセットした後スラグを電極棒と鑄型との間に挿入した。再溶解時の電流、電圧および出口冷却水温度を連続的に記録した。

再溶解後鑄塊をしばらく冷却した後鑄型から取り出しスラグプールとスラグスキンを上部、中部、下部と分取するとともに秤量した。凝固試料を Fig. 2 に示すように、縦に切断し一方は分光分析用に他片を 3 分割しその中央部を厚さ約 1 mm の薄片に切断し酸素および炭素をクロマチック法により分析した。また介在物観察用試料を残部よりとつた。またスラグ中 FeO 濃度を Rhein-

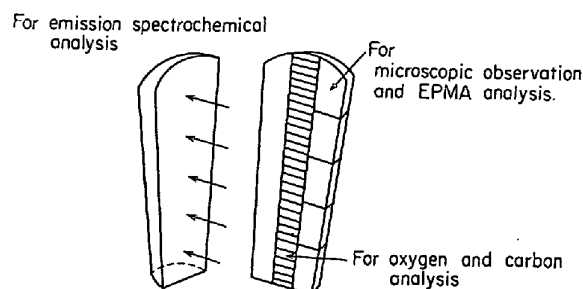


Fig. 2. Parts of remelted ingots for analysis.

Table 1. Composition of steels used for ESR in weight per cent.

Materials	C	P	S	Si	Mn	O	Al
Pure iron	0.001	0.001	0.004	0.004	0.001	0.0091	0.002
S 55 C	0.56	0.020	0.014	0.25	0.64	0.0036	0.027
SK 3	1.02	0.019	0.011	0.26	0.29	0.0044	0.018

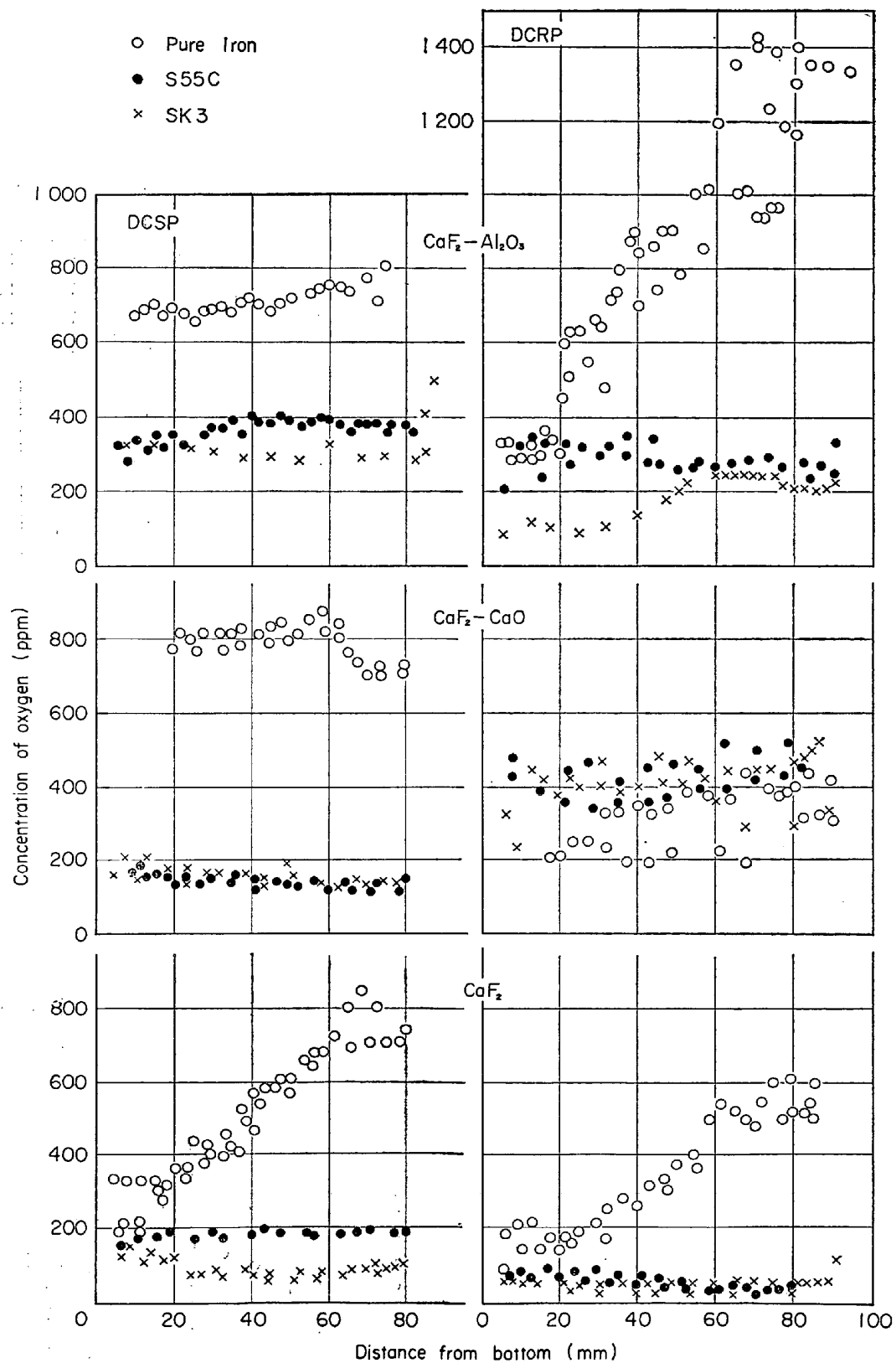


Fig. 3. Variations of oxygen concentration during ESR with direct current and various slags.

hardt Zimmermann 法により定量した。

3. 実験結果

3.1 鋳塊表面

再溶解によつて得られた凝固試料は安定な再溶解条件をあらかじめ予備実験にて調べ決定したので試料内部に高炭素鋼で酸素濃度が高いにもかかわらず気泡が残存することはなかった。

凝固試料の表面は DCSP (電極負極性) では良好で DCRP (電極正極性) ではやや劣る。これは再溶解時の電流の安定性に対応して溶解および発熱現象が影響したものである。CaF₂-Al₂O₃ スラグではほぼ一様な厚さ約 1 mm のスラグスキンが形成され剝離性にも優れているが CaF₂-CaO スラグは非常に薄く約 0.1 mm で剝離性が悪く亀甲状の模様が表面に残った。CaF₂ スラグでは凝固試料表面に細かいしわが現われその上にところどころに粒滴が付着した。

3.2 酸素濃度

Fig. 3 に純鉄, S 55 C, SK 3 の 3 種類を DCSP および DCRP にて再溶解した場合の凝固試料中酸素の縦方向の濃度変化を示した。再溶解に使用したスラグの組成によつて酸素濃度は異なる増加率を示すがしかし同一溶解条件の繰返し実験ではかなりよい再現性を示している。すなわち Fig. 3 には 2~3 回のデータが示してある。

3.2.1 純鉄の再溶解

DCSP で CaF₂-Al₂O₃ スラグを用いた時の酸素濃度は溶解初期および末期を除いて 700~800 ppm の範囲にあり電流波形も極めて安定していた。同じ極性で CaF₂-CaO スラグを用いた場合には溶解初期より高い酸素濃度を示し溶解が進行するにつれて酸素は微増するが溶解終了時の頭部において少し減少する。CaF₂ スラグでは溶解の進行とともに酸素濃度は直線的に増加し約 700 ppm に達した。

1 個の凝固試料に注目すると、酸素濃度が急激に増加する所に対応する電流波形を調べるとここでは平均電流よりも多量に流れ、また酸素濃度が一定の値を示したり局部的に減少するところでは平均電流より少ない電流が流れていることが確かめられた。

DCRP で CaF₂-Al₂O₃ スラグを用いた場合に酸素濃度は、DCSP の場合に比較して初期は 300 ppm と低い溶解が進行するにつれて急激に増加し最終的には 1000 ppm 以上となる。試料頭部より 15 mm の所に酸素濃度の極大値が現われて、その値も 1800~2000 ppm と極めて高い。この極大値に対応する電流波形を調べても何ら異常は認められなかった。極大値が現われる理由

は不明であるが顕微鏡観察したところこの部分に 15~20 μ の大きな介在物が集中的に存在することがわかった。

CaF₂-CaO スラグを用いると溶解が全く不安定で電流が極端に増減をくり返した。酸素濃度もこれに対応し

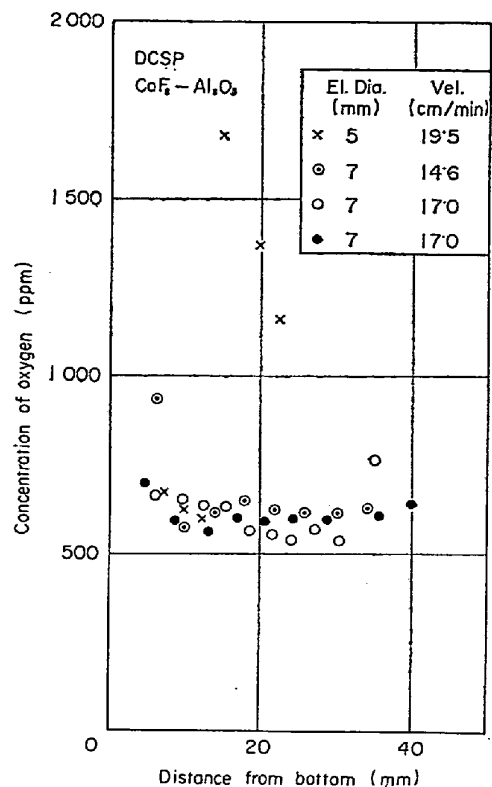


Fig. 4. Effects of melting rate and electrode diameter on oxygen concentration in ingots.

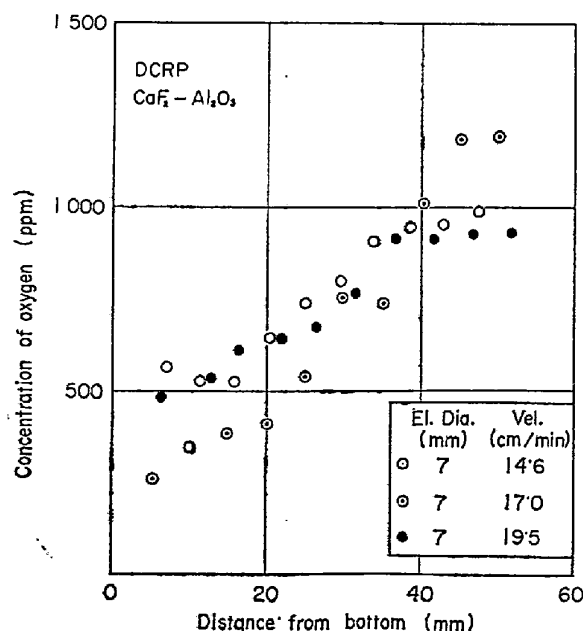


Fig. 5. Effects of melting rate on oxygen concentration in ingots.

て増減を繰返し全体的に再現性も悪かった。

CaF₂ スラグでは DCSP の場合と類似した傾向を示し酸素濃度は溶解の進行とともに直線的に増加した。

電極径を変えてまた電極棒の送り速度を変え、CaF₂-Al₂O₃ 系スラグを用いて溶解した場合の凝固試料中の酸素濃度の変化を調べた結果を Fig. 4 および 5 に示した。両極性ともほとんど先の結果に一致したことから本実験条件の範囲では Fill ratio*や溶解速度は酸素濃度に大きな影響をおよぼさない。

電極棒の表面に Al 粉末を薄い水ガラスで塗布し、十分乾燥した後 CaF₂-Al₂O₃ スラグで再溶解した。溶解終了後スラグプール中 Fe を分析した結果 Fe 濃度は減少していたが、しかし凝固試料中酸素濃度は DCSP の場合 Al を塗布しない場合とほとんど同じであつたが DCRP では酸素の増加率は、先の場合に比して小さくなった。

3.2.2 炭素鋼の再溶解

S 55 C および SK 3 のいずれの鋼種においても凝固試料中の酸素の濃度に大きな差はなく、使用するスラグ組成によつて大きな影響を受ける。DCSP では CaF₂-Al₂O₃ 系スラグの場合約 400 ppm と CaF₂-CaO や CaF₂ スラグの場合の 100~200 ppm に比して高い値を示した。

DCRP の場合には CaF₂-CaO 系スラグでは鋼中に炭素が存在した方が酸素濃度が高くなる結果が得られた。また CaF₂-Al₂O₃ および CaF₂ 両系とも DCSP の場合より酸素濃度は低くなり前者では 100~300 ppm 後者では約 70 ppm と最も低い。なお WHITTAKER¹⁸⁾らは CaF₂-Al₂O₃ スラグを用い DCSP で 0.4% C 鋼を再溶解して鋼塊中酸素濃度は本研究と同様 400~900 ppm と高い値を報告している。

S 55 C で CaF₂-Al₂O₃ スラグを用い DCRP で溶解速度を 45~75 g/min と変化させ、スラグ量を 40~60 g の場合について酸素濃度を調べたところ、スラグ量が多いほどまた溶解速度が遅いほど得られた結果は高くなった。

3.3 スラグ中 Fe 濃度

凝固試料中の酸素濃度に最も影響を与えると思われるスラグ中 FeO 濃度は溶解途中随時スラグを採取し濃度変化を明らかにすることが望ましいが、モールドが小型のため不可能であつた。そこで溶解終了後スラグスキンを上、中、下部と 3 分割し Fe 濃度を分析した結果上部ほど高い値を示しいずれの場合も溶解の進行とともに直線的に増加することが確かめられた。ここでは溶解終了

Table 2. Concentrations of iron in the slag pool after electroslag remelting.

	CaF ₂		CaF ₂ -Al ₂ O ₃		CaF ₂ -CaO	
	DCSP	DCRP	DCSP	DCRP	DCSP	DCRP
Fe	4.46 4.12 3.93	6.17 5.33	2.40 0.83*	10.07 13.58 12.34 2.70*	1.71 1.75	5.00 5.17
S 55 C	2.33 2.55	2.42 3.00	1.60 1.74 1.51 1.81 1.16	4.38 4.33 4.51 2.95	0.87 1.31	1.75 1.45
SK 3	4.65 3.28	3.27 3.17	1.70	4.15	1.03	1.02 0.42

* Electrode painted with aluminium powder dissolved in dilute water glass.

時のスラグプール** について分析した結果を Table 2 に溶解条件とともに一括して示した。

次に電極棒の酸化を防ぐために、電極棒表面に Al 粉末を薄い水ガラス溶液に溶解し塗布し再溶解した。その結果 FeO 濃度は非常に低くなった。この実験結果から小型炉の場合に大気中からスラグへの酸素の浸入はおもに電極表面の酸化によつて行なわれることが確認できる。

スラグスキン上部の Fe 分析値はスラグプールのそれよりも高い場合があつた。これは大気によつて酸化された電極棒表面の FeO が電極棒の降下にとりなつてスラグ相と接触し、一部はスラグに溶解するが他は FeO 濃度が高い相を形成しスラグ表面を鑄型壁に向つて流れスラグスキンとなつて固定されるからである。Miska ら⁴⁵⁾が示したようにスラグが 2 相を形成することは状態図からも予想されるが、凝固後のスラグプールの断面を観察するとプール表面に明らかに着色した層が認められた。しかし界面は明確でなくこの 2 相が相互に剝離することはなかつた。

スラグスキンが上部になるにしたがい FeO 濃度が直線的に増加することからスラグプール中の FeO 濃度も、分析値としては最終濃度しか求めていないが溶解の進行とともに直線的に増加するものと考えられる。

3.4 炭素濃度

S 55 C および SK 3 の凝固試料中の炭素濃度変化を Fig. 6 に示した。極性、スラグの種類による炭素濃度の差は認められなかつた。試料底から約 20 mm まで炭素

* Fill ratio : 電極径/鑄型径(断面積の比で表わされていることもある)

** スラグ浴でスラグスキンと区別する場合に用いる。

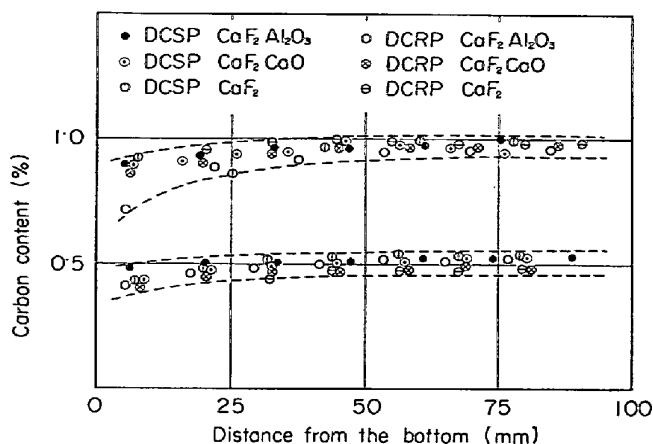


Fig. 6. Carbon profiles for ingots.

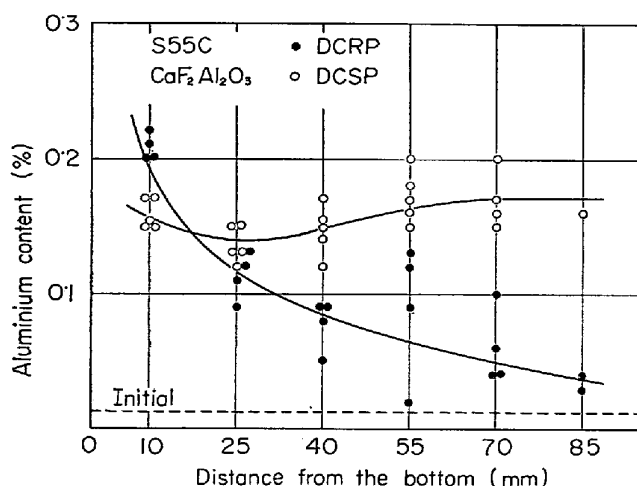


Fig. 7. Variations of aluminium concentration for ingots during ESR.

濃度は低いこれは点弧板に純鉄を使用したためである。

3.5 アルミニウム濃度

凝固試料中の Al 濃度は分光分析によつた。CaF₂-Al₂O₃ 系スラグで S55C を再溶解した結果を Fig. 7 に示した。溶解初期において特に DCRP の場合に Al の濃度が高いのが特徴的でありこれは溶解スタート時の両極間のスパークによる Al₂O₃ の分解²⁾によつて Al が試料中に浸入したものである。

S55C および SK3 とともに鋼塊底より 25mm 以上になると DCSP の方が DCRP に比して Al の濃度が高くなつた。

3.6 その他の元素

Si は S55C および SK3 とともに酸化されて減少した。炭素濃度の高い SK3 の方が S55C に比して酸化され除去される割合が少ない。極性による差は認められ

ず CaF₂-Al₂O₃ スラグを用いた場合最も酸化される傾向を示した。

Mn は溶解初期を除きわずかに酸化され減少した。

S はこれまでの多くの報告に見られるように特に CaO を多く含むスラグほど脱硫され脱硫率は約 60% に達した。

4. 考 察

4.1 純鉄の再溶解

まず初めにスラグ中 FeO 濃度と凝固試料中酸素濃度の関係を調べる。

CaF₂ スラグで純鉄を再溶解した場合実験結果より明らかなように溶解初期を除き溶解の進行とともに凝固試料中の酸素濃度は直線的に増加した。溶解中のスラグプールの FeO の濃度変化に関する直接的データはないが前述のごとくスラグスキンの濃度変化から推察すれば溶解の進行と共にスラグ中 FeO 濃度も直線的に増加すると考えてさしつかえないであろう。

溶解開始時にはスラグ中陰イオンは F⁻ のみである。溶解の進行につれてスラグ中に FeO 濃度が増加すると陽極に F⁻ とともに FeO 濃度に比例して O²⁻ イオンが到達し一部はスラグへ移動するが残りは溶鋼中へ移動する。いいかえればスラグと溶鋼の間に一定の酸素の分配が成立することを実験結果は示している。

ESR 操業においてスラグ/溶鋼間の酸素の移動は酸化ポテンシャルの差、つまり化学反応および両極間の電位差による電気化学反応によつて進行する。ここで酸素の移動に両反応の寄与がどのような割合であるか考察してみる。

実際操業で電流密度が 0.1~0.2 Amp/mm² の直流溶解⁷⁰⁾では、インゴット中酸素濃度が 20~60 ppm 程度と報告されている。この酸素濃度は素材である電極の酸素濃度と同程度か、あるいは減少している。一方著者らの実験では電流密度が高く 3~5 Amp/mm² であり、酸素濃度は再溶解によつて、著しく高くなつた。すなわち、酸素ポテンシャルの差—化学反応—の寄与は無視できることを示している。したがつて以後の考察では化学反応を無視する。

ここで極性の相異について考察する。DCSP の場合にはメタルプールが陽極になるから凝固試料中に固定された酸素は溶鉄が溶滴となつてスラグ中を落下する時の移動を無視すればスラグ/メタルプール界面を通過したことになる。一方 DCRP では陽極は電極棒であるので O²⁻ イオンは電極先端の溶融部および滴生成時に溶鋼へ移動し、溶滴が電極先端から離脱した後メタルプール下部で

凝固されるまで DCSP とは逆にスラグ/メタル界面を通してスラグに除去される。

本実験では live mold* を採用したので両極間に流れた電流はモールド壁に一部分流する。MITCHELL ら⁷²⁾の実験によればモールド壁に固体スラグ・スキンが付着するためにモールド壁への分流は 10% 以下であるのでこれを無視することにする。

陽極へ到達し溶鋼中へ移動する酸素量は、スラグ中 FeO 濃度および溶解電流に比例する。両極性とも溶解速度は等しいが実験結果によると DCSP の場合 DCRP に比して約 20% 電流が多量に流れた。これは陽極へ陰イオンが集中する結果ここでの電圧降下が陰極でのそれに比して大きいため DCRP の場合電極棒周辺での局部的発熱が多くなりその結果溶解効率が良いためである。

FeO 濃度および電流を DCSP および DCRP とも同一条件に補正すると溶鋼中へ移動する酸素量は等しくなる。これを模式的に Fig. 8 に示した。この図で DCSP obs. (Fe=4.1%) の線は Fig. 3 CaF₂ スラグでの実測値に、また DCRP obs. (Fe=5.8%) は同様 CaF₂ スラグでの実測値に基づいて画いた。電流および Fe 濃度を比例配分によつて補正し cor 線として示した。Fe および電流に対しそれぞれ補正された cor 線の間の範囲の酸素はしたがって、スラグ中落下時の滴およびスラグ/メタルプール界面より凝固するまでの間に除去される量となりこれは溶鋼中に移動した酸素の約 50% に相当す

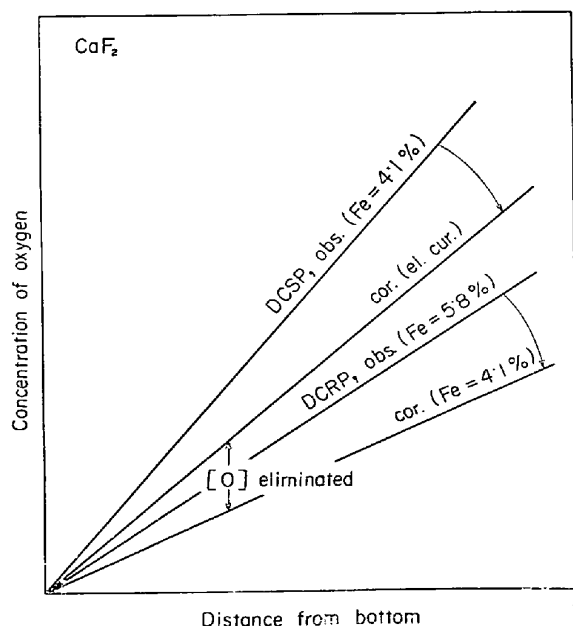


Fig. 8. Schematic diagrams of oxygen concentration for electroslag remelting with DCSP and DCRP.

る。

次に CaF₂-Al₂O₃ 系スラグを使用した場合について考察する。

この系では代表的な陰イオンとして AlO₃³⁻イオン**が加わり酸素の移動に影響を与えることになる。Fig. 3 に示したように DCSP の場合酸素濃度は初期から 700 ppm 以上となり CaF₂ スラグと全く異なつた様相となる。Fig. 3 での実測値にもとづき obs. 線を画いた。CaF₂-Al₂O₃ を用いたとき最終的なスラグプールの Fe 濃度は 2.4% であるので比較するために CaF₂ スラグの Fe 濃度を 2.4% に補正し cor 線で示し両者を Fig. 9 に併示した。CaF₂-Al₂O₃ の場合溶解電流は約 20% CaF₂ に比して低い。FeO および電流を補正した線が両者の溶解条件の著しい場合の酸素濃度変化となる。CaF₂ の cor 線より下の部分が FeO の酸素によつて移動したものでまた上部と CaF₂-Al₂O₃ 線の間の酸素が AlO₃³⁻によつて移動したことになる。溶解の進行とともにスラグ中に FeO 濃度が増加するため AlO₃³⁻イオンによつて運ばれる酸素量は小さくなっていく。

電極棒の表面に Al 粉を塗布した場合スラグ中 FeO 濃度は塗布しない場合の 1/3 となるにもかかわらず凝固試料中の酸素濃度はほとんど変らなかつた。すなわちこのことはスラグ中に FeO 濃度の増加は少量であつたがその代りに AlO₃³⁻イオンが酸素の移動に参加したため

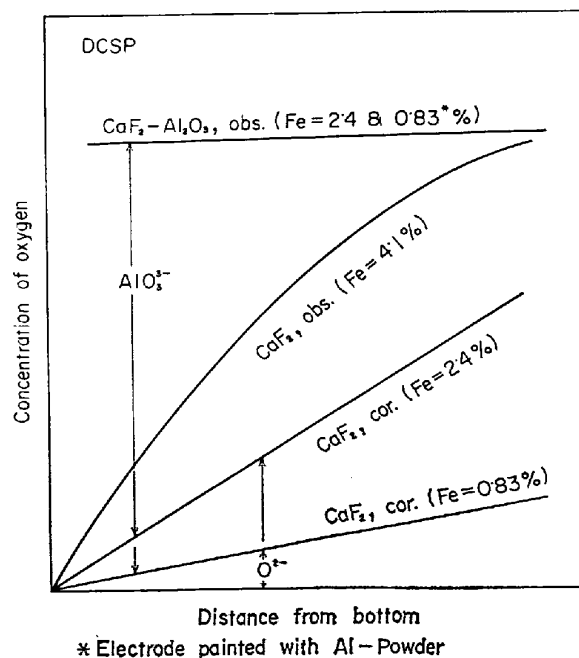


Fig. 9. Schematic diagrams of variations of oxygen concentration: Role of anions in the slag on oxygen transfer.

* モールド壁が電氣的に絶縁されていない鋳型。

** 陰イオンとしてはさらに複雑なイオンの存在が認められているが、ここでは議論を簡単にするために単に AlO₃³⁻ で代表した。

である。

DCRP の極性でも全く同様な FeO および電流の補正を行なつて同一条件で比較した。Fig. 10 に示したように、 AlO_3^{3-} イオンの寄与は DCSP の場合と異なつて溶解の進行にともなつてスラグ中に FeO 濃度が増加するにもかかわらず全期間を通して一定である。Al 粉を塗布するとしなない場合に比較して FeO 濃度は約 1/4 になり凝固試料中の酸素濃度も塗布しない場合に比較してそれほど増加しなかつた。CaF₂ の cor 線と比較すると酸素の増加率（勾配）は両者ともほとんど等しくこの場合も AlO_3^{3-} イオンの寄与は、溶解全期間を通して一定であることを示している。

溶解初期には両極性とも酸素は AlO_3^{3-} イオンによつて運ばれる。本実験では全酸素を分析したので溶解酸素と、 Al_2O_3 酸化物に固定された酸素は区別できないが $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグを用いた場合には Al_2O_3 が凝固試料中に存在すると考えられる。CaF₂ スラグについて考察したように溶解初期において溶解電流が等しければ Al_2O_3 は DCSP でも DCRP でもその量は等しいので Fig. 9 および Fig. 10 を比較することによつて電極棒先端から離れた直後から凝固試料中に固定されるまで約 60% の Al_2O_3 が除去されると計算できる。

CaF₂-CaO 系においても先と同様な補正を行なうと DCSP の場合溶解初期から酸素濃度が極めて高い理由が理解される。すなわち凝固試料中に同定された酸素は

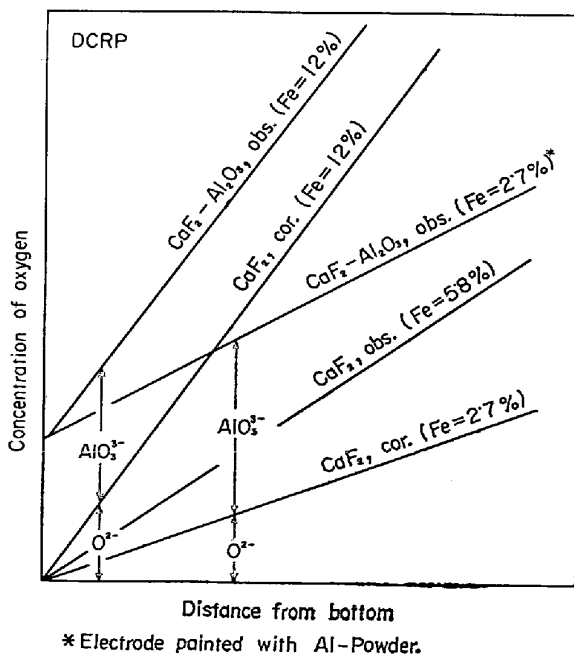
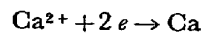
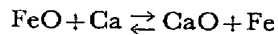


Fig. 10. Schematic diagrams of variations of oxygen concentration: Role of anions in the slag on oxygen transfer.

CaO の解離によつて生じた O^{2-} イオンが移動したものである。陰極では



の反応により生じた金属カルシウムが



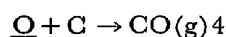
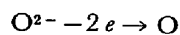
の反応によつて再びスラグ中へもどる。この反応はスラグ中 Fe 濃度がこの場合 1.7% と極めて低い値によつて間接的に証明される。

一方 DCRP では実験結果の項でも記したように全く溶解が不安定で定常的溶解ができなかつた。著者らの電極先端の滴生成に関する論文⁷³⁾で詳細に記したが他の実験シリーズでは電流の変動と滴生成が対応し電極先端で一定の大きさの滴が生成したが本系では全く滴数が数えられなかつた。溶解時にスパークが不連続的に発生しそのため電極先端の溶融部および溶滴とスラグ界面が全く他の系と異なつた様相を呈するので酸素の移動に関して他の系とは比較できない。しかし 2 回の繰返し実験の結果は大差ないことからこの系については特別の実験条件による研究が必要であらう。

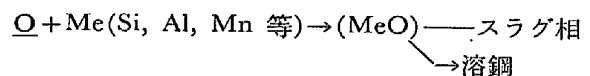
4.2 炭素鋼の再溶解

純鉄の再溶解で代表的な 3 種類のスラグを使用して陰極へ到達するイオン種について考察できた。炭素鋼の再溶解では電極界面における酸素や酸化物と溶鋼中にあらかじめ存在する脱酸剤との化学反応を考慮しなければならない。

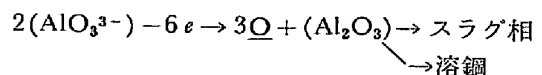
FeO や CaO から解離した O^{2-} は陽極で次の様な反応を行なう。



あるいは



また CaF₂-Al₂O₃ 系では上記反応に加えさらに AlO_3^{3-} イオンが反応にあずかる。



溶鋼へ移動した Al_2O_3 は非常な高温 (1800°C 以上) では $\underline{\text{C}}$ によつて還元される場合も生ずる。しかし DCSP の場合ではメタルプールの温度は 1800°C⁷⁷⁾⁸⁰⁾ ほど高くないので $\underline{\text{C}}$ による還元はなく、 Al_2O_3 として鋼中に留まる。

凝固試料中の Al の分光分析の結果、DCRP の極性で S 55 C と SK 3 の間に重大な相異が認められないことから Al_2O_3 の $\underline{\text{C}}$ による還元は本実験では重要な役割を果たしていないことを示している。

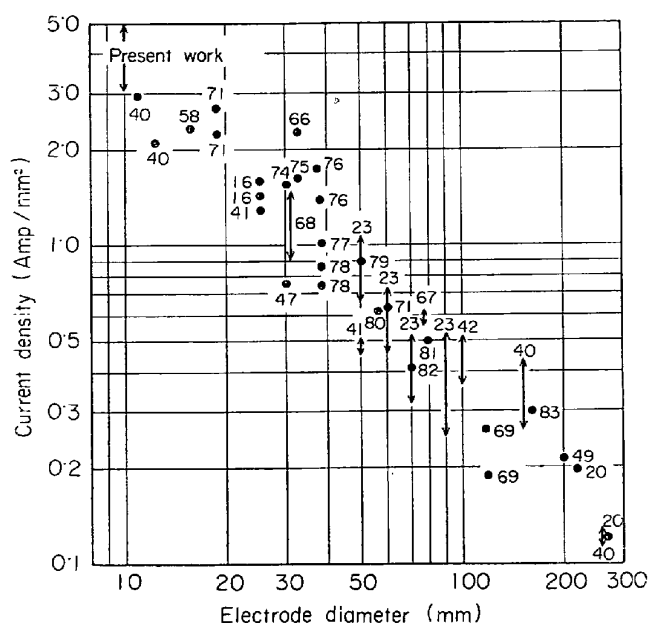


Fig. 11. Relation between current density and electrode diameter.

炭素鋼の再溶解で AlO_3^{3-} イオンの電荷を運ぶ割合が高いほど凝固試料中に酸素濃度が高い傾向を示していることからまた上記の考察が妥当であることが理解できる。

ただし CaF_2 - CaO スラグの DCRP の極性だけ例外となる。先にも記した様に純鉄の再溶解はきわめて不安定であつたのでスラグから溶鋼への酸素の移動は見かけ上他の系に比して小さかつた。もし溶解が順調であれば酸素は大量に溶解すると推定される。炭素鋼の再溶解で凝固試料中に多量に酸素が固定されたのはこのためである。

4.3 スケールアップについて

本実験の小型溶解装置を使用した場合と比べて実際操業で行なわれている大型装置による再溶解で酸素の挙動を考察するとき基本的異なる点を次に記す。

- 1) 電極先端あるいはメタルプール界面での電流密度。
- 2) スラグ表面直上部の電極棒表面の酸化により生ずる FeO 。
- 3) 凝固速度あるいはスラグプール面の上昇速度。

直流再溶解においては前述のごとく電流に比例してスラグ相から溶鋼へ酸素は移動する。単位界面積当りの酸素の移動量はしたがってこの面をどれだけ電流が流れたかによつて決められる。多くの ESR の研究報告にみられる操業電流/電極断面積 (mm^2) と電極径の関係を求め Fig. 11 にまとめて示した。メタルプール界面での値を知りたい場合には通常 Fill ratio が 1:2 であるので

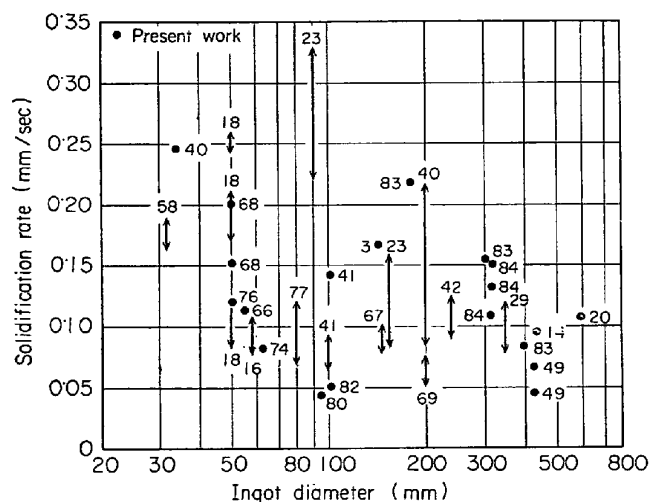


Fig. 12. Solidification rate vs. ingot diameter.

電流密度の 1/4 を縦軸に横軸にモールド径をとればよい。この図から明らかな様に溶解規模が大きくなるにつれて電流密度は減少する。例えば今 100 mm ϕ の電極棒を使用し CaF_2 - Al_2O_3 系スラグを用い DCRP で再溶解すれば、酸素濃度は電流密度だけを考慮すると約 1/10 であるので Fig. 3 より 70 ppm と見積ることができる。DCRP では初期において 30 ppm 程度となろう。

またスラグ中 FeO 濃度は 1% 程度と報告されている。すなわち電極の比表面積は電極棒径が大きければ大きいほど小さくなり FeO 濃度の増加は無視し得る程小さくなる。

メタルプール上昇速度とインゴット径の関係を Fig. 12 に示したが操業規模に関係なく 0.1~0.15 mm/sec と本実験条件の 1/2~1/3 である。操業中に溶鋼へ入った Al_2O_3 は、メタルプール中で凝集し浮上し再びスラグ相へ移動するであろうが、メタルプール表面の上昇速度が小さければ小さいほど除去される確率は大きい。しかしこの反面、長時間スラグにさらされるためスラグ相からの汚染が大きくなるのでこの相反する作用が結果的にインゴット中酸素濃度にどのような影響をおよぼすのか本研究では明らかにできなかった。

PLÖCKINGER⁸⁵⁾はこれまでの研究を整理して次の現象を報告した。すなわち直流再溶解ではモールド径が 100~200 mm 以下の場合に脱酸や脱硫率は DCRP の方がよく 200 mm 以上になると DCSP の方が良くなる。この特異な現象に対して電極径が小さい場合には電流密度が高く電極径が大きくなるにつれて電流密度が小さくなるからであるとしているがそれ以上の説明はない。

これまで酸素の挙動について明らかにしてきたように電流密度が高い場合には消耗電極棒中に含まれている酸素や硫黄の除去量よりもスラグからの汚染が量的にはる

かに大きい。すなわち DCRP では消耗電極先端部で汚染されるが溶滴がスラグ中を落下したりメタルプール中に滞留する間に再び酸素が除去されるので DCRP に比して酸素濃度は低くなる。

この汚染量が電流密度に比例すると単純に仮定したとしても溶解規模を変えた実験は行なっていない。また PLÖCKINGER が示したデータの原論文を調べてもそれほど明確でない。Fig. 11 に示したごとく電流密度は操業規模の大型化によつて急激に小さくなるので汚染量は量的に小さくなる。

一方消耗電極中に含まれている酸素や硫黄の除去には著者らのモデル実験²⁰⁾でも明らかなように反応界面の表面更新率が重要な役割を果たすことになる。すなわち電極棒先端の溶融部での表面更新率はメタル/スラグ界面でのメタルプールのそれに比して数十倍となるので明らかに DCSP の方が DCRP に比して脱酸脱硫に有利になる。またここでは詳細に論じないが脱酸や脱硫率が操業規模に対応して逆転するところで、電流効率も逆転する。すなわちモールド径が 100 mm 以上になると DCSP の方が DCRP に比して一定の溶解速度を得るための溶解電流が小さい。このことはスラグからの汚染量が DCSP の方が DCRP に比して小さいことになり脱酸や脱硫に有利な条件の一つである。

5. 結 言

直流小型 ESR 装置を用い、純鉄、S 55 C, SK 3 の 3 種類の鋼種およびスラグとしては、 CaF_2 , CaF_2 -20% Al_2O_3 , CaF_2 -20% CaO にて再溶解を行なつて次の結果を得た。

1) CaF_2 スラグを用い純鉄を再溶解した時の極性の相異による酸素濃度の差から、溶鋼からスラグへ移動する酸素は約 50% であった。

2) CaF_2 と CaF_2 - Al_2O_3 スラグによる純鉄を再溶解した結果を酸素濃度について比較することにより O^{2-} と AlO_3^{3-} イオンの酸素の移動に関する寄与の割合を明らかにした。

また DCSP と DCRP における上記の関係を明らかにし、かつ極性の相異に対応する酸素濃度を比較することによつて Al_2O_3 の溶滴落下時およびメタルプールからの除去率は約 60% と見積もられた。

3) CaF_2 - CaO スラグを用いて DCSP で純鉄を再溶解しても同様な結論が導かれた。

4) 高炭素鋼の再溶解では AlO_3^{3-} イオンによつて酸素が運ばれる割合が高いほど凝固試料中の酸素が高くなった。

5) 小型溶解炉による実験結果を実際操業の大型炉に応用する時の酸素の挙動で注意すべき点を明らかにした。

最後に本実験に使用した S 55 C および SK 3 は愛知製鋼(株)より支給されたものでありまた本研究の一部は 48 年度科学研究費によつて行なわれたことを附記し感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. BAGSHAW: Third Int. Symp. on Electrosag and other Special Melting Tech., (1971), part 2, p. 183, Mellon Inst. Pa., USA
- 2) A. E. J. FORNO, M. E. PEOVER, and T. S. POWELL: JISI, 209 (1971), p. 966
- 3) D. N. POCKLINGTON: *ibid.*, 211 (1973), p. 419
- 4) G. K. BHAT: First Int. Symp. on Electrosag and Consumable Electrode and Casting Tech. (1967), part 1. Mellon Inst., Pa., USA
- 5) D. J. SALT: *ibid.*
- 6) L. ANTOINE, P. JALLAS, J. P. DESOLNEUX, and A. BOUCHER: *ibid.*
- 7) R. A. BEALL, E. D. CALVERT, P. G. CLITES, and J. T. DUNHAM: *ibid.*
- 8) J. E. TOBIAS and G. K. BHAT: *ibid.*
- 9) H. KUSAMICHI, Y. FUKUHARA, and K. IWAMOTO: *ibid.*, part 2
- 10) W. HOLZGRUBER: *ibid.*
- 11) D. A. R. KAY: *ibid.*
- 12) L. M. ANTOINE: Second Int. Symp. on ESR Tech., (1969), part 1, Pa. USA
- 13) O. MADONO: *ibid.*
- 14) G. K. BHAT, J. B. TOBIAS, and R. L. KENNARD: *ibid.*
- 15) R. H. NAFZIGER: *ibid.*, part 2
- 16) M. ETIENNE and A. MITCHELL: *ibid.*, part 2
- 17) A. CHOUDHURY, M. WAHLSTER, and H. J. KLINGELHOFER: *ibid.*
- 18) D. A. WHITTAKER, R. G. WARD, and G. R. PURDY: *ibid.*, Part 3
- 19) M. MIURA, H. TAKADA, and Y. FUKUHARA: *ibid.*
- 20) G. YUASA: *ibid.*
- 21) R. SCHLATTHR: Third Int. Symp. on Electrosag and other Special Melting Tech.: (1971), part 1, p. 75, Mellon Inst., Pa. USA.
- 22) T. N. KELLEY, D. A. JUNKER, and R. H. CHEN: *ibid.*, 125
- 23) T. OHMURA, M. WAKABAYASHI, and T. HOSODA: *ibid.*, part 2, p. 86
- 24) B. E. PATON et al: *ibid.*, p. 135
- 25) J. LEVAUX: *ibid.*, p. 169
- 26) T. BAGSHAW: *ibid.*, p. 183
- 27) T. MUKHHRJEE: *ibid.*, p. 215
- 28) M. KADOSE and T. UEDA: *ibid.*, p. 243

- 29) R. H. NAFZIGER and E. D. CALVERT: *ibid.*, p. 253
- 30) Axel G. THOMAS: *ibid.*, part 3, p. 69
- 31) W. HOLZGRUBER, P. MACHNER, Ch. KUBISCH, and L. SCHWARZ: *ibid.*, p. 221
- 32) A. MITCHELL, R. O. JACKSON, and A. S. BALLANTYNE: Proc. Fourth Int. Symp. on ESR Process, (1973), p. 1. Tokyo
- 33) T. EL. GAMMEL, I von HAGEN, and R. MÜLLENBERG: *ibid.*, 45
- 34) T. SUZUMOTO and T. SUGIHARA: *ibid.* 115
- 35) G. YAMADA, T. YAJIMA, and K. SHIINA: *ibid.*, 115
- 36) T. MOCHIZUKI and E. OHGA: *ibid.*, 253
- 37) J. KOUTSKÝ, L. BARACKOBA, and Z. KLETEČKA: *ibid.*, 266
- 38) V. J. COLANGELO and K. D. HOLMES: *ibid.*, 291
- 39) T. NIIMI, M. MIURA, S. MATSUMOTO and A. SUZUKI: *ibid.*, 322
- 40) 成田貴一, 尾上俊雄, 岩本勝利: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 981
- 41) R. KAMMEL and H. WINTERHAGER: *Erzmetall*, 21(1968), p. 399 and 471
- 42) W. HOLZGRUBER and E. PLÖCKINGER: *Stahl u. Eisen*, 88(1968), p. 638
- 43) M. WAHLSTER, A. CHOUDHURY, and K. FORCH: *ibid.*, 88(1968), p. 1193
- 44) H. J. KLINGERHÖFER, P. MATHIS, and A. CHOUDHURY: *Arch. Eisenhüttenw.*, 42(1971), p. 299
- 45) W. H. MISKA and M. WAHLSTER: *ibid.*, 44 (1973), p. 19 and 81
- 46) W. HOLZGRUBER and E. PLÖCKINGER: *Berg. u. Hüttenmännische Monatsheft*, 112(1968), p. 83
- 47) Yu. A. SCHUL' te, et al: *Stal in Eng.*, (1960), p. 55
- 48) B. E. PATON, et al: *ibid.*, (1962), p. 862
- 49) V. V. TOPILIN, et al: *ibid.*, (1963), p. 700
- 50) G. A. KHASIN, et al: *ibid.*, (1963), p. 788
- 51) E. V. VERKHOVTSEV, et al: *ibid.*, (1966), p. 540
- 52) G. A. VACHUGOV, V. V. KHLINOV, and G. A. KHASIN: *ibid.*, (1967), p. 483
- 53) M. M. KLYUEV et al: *ibid.*, (1968), p. 121
- 54) Yu. I. ZABALUEV, et al: *ibid.*, (1968), p. 566
- 55) M. M. KLYUEV and V. M. SHPITZBERG: *ibid.*, (1969), p. 168
- 56) M. S. VUL'FOVICH, et al: *ibid.*, (1969), p. 715
- 57) V. M. BUSHMELEV, et al: *ibid.*, (1970), p. 207
- 58) C. K. COOPER and D. A. R. KAY: *JISI*, 208 (1970), p. 856
- 59) R. J. HAWKINS, S. G. MEHERARI, and M. W. DAVIES: *ibid.*, 209(1971), p. 646
- 60) D. A. R. KAY and R. J. POMFRET: *ibid.*, 209 (1971), p. 962
- 61) M. W. DAVIES, R. J. HAWKINS, and P. N. SMITH: *Steel Times*, 197(1969), 237, 353
- 62) P. O. MELLBERG and H. SANDBERG: *Scand. J. Met.*, 2(1973), p. 83
- 63) W. E. ANABLE, R. H. NAFZIGER, and D. C. ROBINSON: *J. Metals*, 25(1973) Nov., p. 55
- 64) A. MITCHELL and S. JOSHI: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 449
- 65) A. MITCHELL, S. JOSHI, and J. CAMELON: *ibid.*, 2(1971), p. 561
- 66) G. BACON, A. MITCHELL, and R. M. NISHIZAKI: *ibid.*, 3 (1972), p. 631
- 67) C. K. COOPER, D. GHOSH, D. A. R. KAY, and R. J. POMFRET: *Elec. Furn. Proc.*, (1970), p. 8
- 68) M. ETIENNE and A. MITCHELL: *ibid.*, (1970), p. 28
- 69) H. J. KLEIN: *ibid.*, (1970), p. 21
- 70) G. GRÜHNBAUM and K. GUSTAFSON: Soviet-Swedish Symp. on "Clean Steel", Sandviken, Sweden, (1971), p. 58
- 71) O. JARLBORG: *ibid.*, (1971), p. 54
- 72) A. MITCHELL and B. BUREL: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 2253
- 73) 小島 康, 加藤 誠, 豊田剛治, 井上道雄: 電気製鋼, 投稿中
- 74) M. BELL and A. MITCHELL: *JISI*, 209(1971), p. 658
- 75) A. MITCHELL and G. BEYNON: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 3333
- 76) M. A. MAULVAULT and J. F. ELLIOTT: *Elec. Furn. Proc.*, (1970), p. 13
- 77) A. MITCHELL and S. JOSHI: *Met. Trans.*, 4 (1973), p. 631
- 78) S. JOSHI and A. MITCHELL: Third Int. Symp. on Electroslag and other Special Melting Tech., (1971), part 1, p. 27, Mellon Inst., Pa. USA.
- 79) G. A. VACHUGOV, V. V. KHLINOV and G. A. KHASIN: *Stal in Eng.*, (1970), p. 483
- 80) P. O. MELLBERG: *Scand. J. Met.*, 2(1973), p. 5
- 81) O. S. YAKUSHEV, et al: *Steel in the USSR*, 1 (1971), p. 40
- 82) P. O. MELLBERG and H. SANDBERG: *Scand. J. Met.*, 2(1973), p. 121
- 83) I. V. O. PETRMANN: Third Int. Symp. on Electroslag and other Special Melting Tech., (1971), part 1, p. 108, Mellon Inst., Pa. USA
- 84) R. J. ROBERT: Second Int. Symp. on ESR Tech., (1969), part 1. Pa. USA.
- 85) E. PLÖCKLINGER: *JISI*, 211(1973), p. 533
- 86) 井上道雄, 小島 康, 豊田剛治, 加藤 誠: 学振 19 委-9492 (1973)